

大面积光学级金刚石自支撑膜制备、性能 及其在高技术领域应用前景*

吕反修

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 大面积光学级金刚石自支撑膜的制备和加工是近年来在 CVD 金刚石研究领域的最重要的技术进展之一; 在军事和民用光学领域有非常重要的应用前景。综述了北京科技大学近年来在 CVD 金刚石膜光学应用领域的研究进展; 给出了采用高功率直流电弧等离子体喷射(DC Arc Plasma Jet) CVD 工艺制备大面积光学级金刚石自支撑膜的研究结果; 对所制备的光学级金刚石自支撑膜的光学、力学(机械)、热学、微波介电性能、抗氧化、抗热震、抗砂蚀和抗激光损伤等方面的最新研究结果, 及其在高新技术领域中的应用前景及前沿问题进行了讨论。

关键词: 光学级金刚石膜; 制备和加工; 物理化学性能; 应用前景

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)03-0001-09

Large Area Optical Grade Freestanding Diamond Films: Deposition, Characterization and High Technology Application Prospects

LU Fan-xiu

(School of Materials Science & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: The deposition and fabrication of large area optical grade freestanding diamond films is one of the most significant progresses in the research field of CVD diamond films. The present paper reviews the recent progresses in this particular field made by the University of Science and Technology Beijing. Results on the preparation of large area freestanding diamond films by high power DC Arc Plasma Jet CVD are presented. Detailed results on the optical, thermal, mechanical, dielectric, oxidation resistance, thermal shock resistance, sand erosion resistance, and laser damage threshold, the prosperous and frontier issues in high technology applications of the resultant freestanding films are discussed.

Key words: freestanding diamond films; optical grade; deposition and fabrication; physical and chemical properties; application prospects

0 引言

金刚石具有极其优异的光学性能, 从紫外(0.22 μm)到远红外, 直至微波波段, 除在4~6 μm 位置存在微小的本征吸收峰外(吸收系数为12.3 cm^{-1}), 不存在任何其它吸收峰。此外金刚石还具有最高的硬度(80~100 GPa)和弹性模量(1050 GPa), 最高的热导率($\geq 20 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$), 极低的热膨胀系数($\sim 1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)、极低的微波介电损耗(在35 GHz时 $\tan\delta \leq 10^{-4}$)和极佳的化学稳定性(常温下不与任何酸碱介质反应), 因

此是最理想的红外光学窗口材料^[1]。

然而, 天然金刚石单晶在自然界中十分稀少, 而采用高温高压合成的金刚石尺寸很小, 大都只能作为磨粒磨料使用, 且含有一定量的杂质, 无法满足红外窗口应用要求。在20世纪80年代初出现的化学气相沉积金刚石膜给金刚石光学应用带来了希望。但最初的金刚石自支撑膜都是黑色的, 光学质量很差, 膜的厚度和面积也不大。经过十几年的不懈努力, 国外于20世纪90年代中期(1993~1995)终于在大面积透明光学级金刚石膜的制备方面取得了突破性进展。在1995年美国华盛顿举行的第三届国际金刚石膜应用会议(ADC'95)上首次采用“光学

收稿日期: 2010-04-21; 修回日期: 2010-05-24

基金项目: *国家自然科学基金资助(50572007, 50872010)

作者简介: 吕反修(1943—), 男(汉), 四川泸州人, 教授, 博士。

级金刚石膜”(Optical Grade Diamond Film)这个术语来表示这类极高光学质量完全透明的金刚石膜,以和黑色的“工具级”金刚石膜相区别。目前国外的光学级金刚石膜,几乎所有的物理化学性能上都可以和最高质量的天然IIa型宝石级金刚石单晶相媲美,唯力学性能(断裂强度)尚有不小差距。当前国外的水平为:最大尺寸 $\Phi 150\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ (平板), $\Phi 100\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ (球罩);在 $8 \sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 范围的吸收系数: $\leq 0.05\text{ cm}^{-1}$;热导率: $\geq 20\text{ W/cm}\cdot\text{K}$; $\tan\delta \leq 10^{-4}$;断裂强度:400~600 MPa;平板窗口加工精度:表面粗糙度 $R_a \leq 2\text{ nm}$,不平行度小于1个干涉环,不平度小于 $\lambda/20$;光学加工的金刚石球罩成像质量在衍射极限误差之内(采用MTF (Modulation Transfer Function)评价)。超过了实际应用的几何精度要求。由于光学级金刚石自支撑膜的制备要求使用高功率微波等离子体CVD或高功率直流电弧等离子体喷射(DC Arc Plasma Jet) CVD系统,目前国外只有Raytheon公司,E6公司,Norton公司和德国Fraunhofer研究所等少数研究单位有能力制备大面积光学级金刚石自支撑膜窗口和球罩^[2,3]。

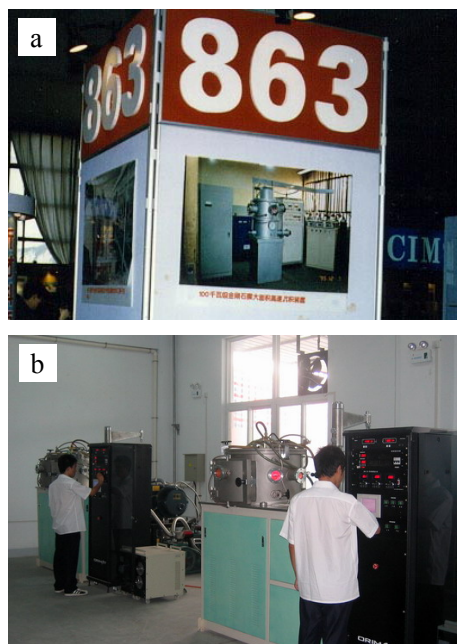
我国在863计划“八五”和“九五”重大项目的支持下,建立了具有独立知识产权的100 kW级高功率DC Arc Plasma Jet CVD 金刚石膜沉积系统,并于1997年底首次制备出了光学级透明金刚石自支撑膜。在其后的十余年中,继续得到863、基金委、预研,以及民口配套项目的资助,该系统经过不断改进和完善,已经接近商品化设备水平。完成了对光学级金刚石膜光学、热学、力学、微波介电性能、抗氧化、抗热震、抗砂蚀、抗激光损伤等全面性能评价。文中针对高新技术领域的应用,综述了北京科技大学在此领域的研究进展和与光学应用有关的最新的研究结果^[4,5]。

1 大面积光学级金刚石自支撑膜制备

DC Arc Plasma Jet (直流电弧等离子体喷射) CVD工艺由于能够达到很高金刚石膜沉积速率和较大面积和较高质量,因此被认为是最有工业化应用前景的金刚石膜沉积工艺之一^[6]。

北京科技大学和河北省科学院合作研制的100千瓦级DC Arc Plasma Jet CVD系统如图1(a)所示。该系统采用了独特的磁控长通道旋转电弧等离子体炬^[7]和半封闭式气体循环技术,可在 $\Phi 100\text{ mm}$ 衬

底上以 $30 \sim 40\text{ }\mu\text{m/h}$ 的高速率沉积金刚石膜(工具级),且由于90 %以上的气体可以循环使用,因此具有明显的经济性意义,金刚石膜制备成本只相当于国外的 $1/3 \sim 1/5$ ^[4-8]。经过数次重大技术改进的最新型号系统见图1(b),已用于国内工具级金刚石自支撑膜的工业化生产。可制备工具级、光学级,和热沉级金刚石膜。最大尺寸为 $\Phi 120\text{ mm}$,最大厚度超过2 mm (见图2)。



(a) 863 十周年(1997)成果展览会上的设备照片 (b) 目前的工业化生产设备

图1 100 千瓦级 DC Arc Plasma Jet CVD 金刚石膜沉积系统
Fig.1 100 kW DC Arc Plasma Jet CVD diamond film deposition system (a) photo at the 10 year exhibition of the “863” plan (b) the new commercial system

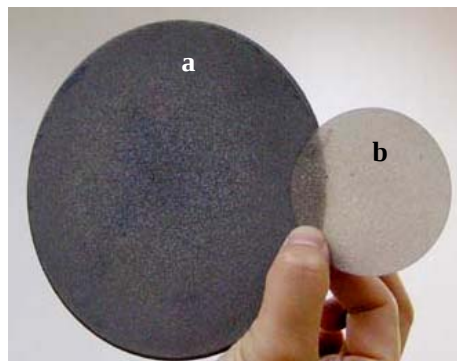


图2 用高功率 DC Arc Plasma Jet CVD制备的金刚石自支撑膜 (a) $\Phi 120\text{ mm}$, 工具级 (b) $\Phi 60\text{ mm}$, 光学级

Fig.2 Freestanding diamond films prepared by the high power arcjet system (a) $\Phi 120\text{ mm}$, tool grade (b) $\Phi 60\text{ mm}$, optical grade

光学级金刚石膜与工具级金刚石膜的区别不仅仅是在颜色和透明度。最主要的区别在于金刚石晶体质量, 以及金刚石晶粒尺寸(图3)。北科大

制备的光学级金刚石自支撑膜, 金刚石Raman特征峰半高宽最小已达 2.6 cm^{-1} , 与宝石级天然IIa型金刚石单晶非常接近(2.0 cm^{-1})。

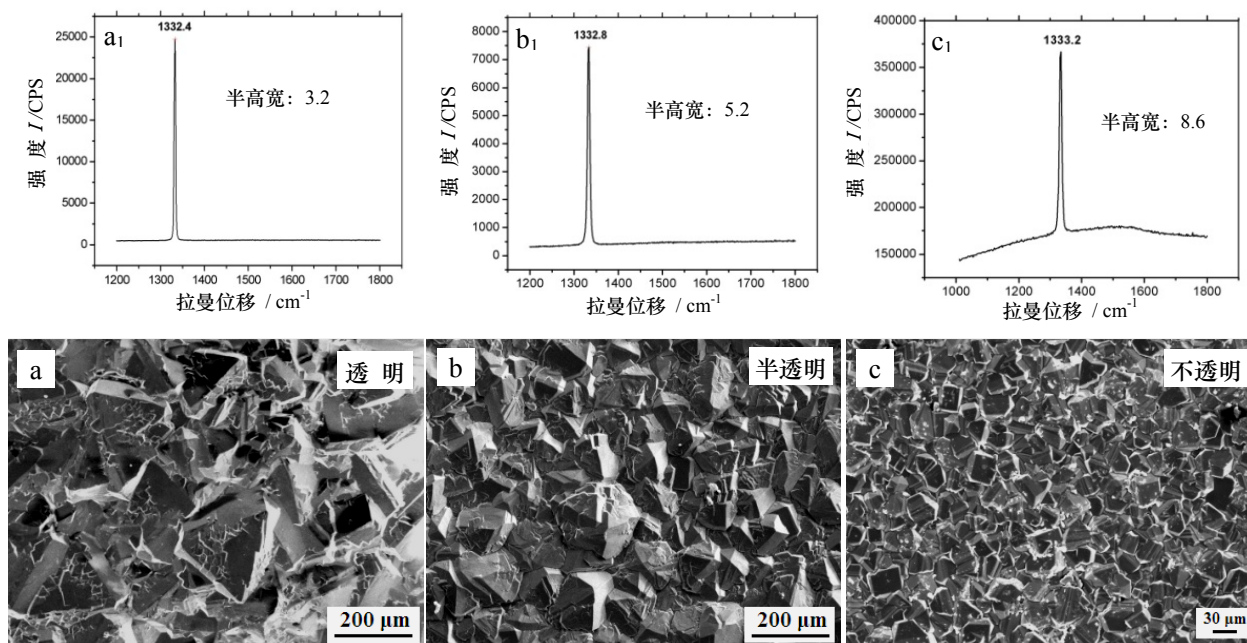


图3 金刚石膜的透光性与晶体质量和晶粒度的关系

Fig.3 Transparency and the crystalline quality of the freestanding diamond films

2 金刚石自支撑膜的加工

金刚石自支撑膜的加工(成型和抛光)是CVD金刚石自支撑膜应用的关键技术之一, 特别是对于光学应用更是如此。实际的应用往往要求很大的窗口尺寸和曲面几何形状, 而金刚石是所有已知物质中最硬的材料, 和一般的酸碱介质(包括王水)都不发生反应, 传统的抛光普通光学材料的磨料和化学抛光剂都无能为力。目前国外大都采用激光对大尺寸金刚石窗口和球罩进行粗加工(成型和平整化), 但精加工(光学加工)仍不得不采用金刚石研磨金刚石的笨办法, 非常费时费力费钱。

利用稀土金属或过渡族金属在高温下能溶解大量碳的性质, 有可能对金刚石膜进行快速抛光(加工)。北京科技大学曾用稀土金属La和稀土合金, 以及铁(低碳钢)对金刚石自支撑膜的抛光作用进行过深入研究, 得到了很好效果, 并据此研制了大面积光学级金刚石膜抛光的原型样机^[9, 10]。但由于在高温下金刚石膜的机械夹持, 以及和热铁板的粘合力较大等原因, 不得已而放弃。目前仍然采用金刚石磨金刚石的笨办法。国内大面积光学级金刚石膜的精密光学加工仍然没有得到解决。

3 光学级金刚石自支撑膜的性能

3.1 光学级金刚石自支撑膜窗口的光学性能和热学性能

图4所示为用高功率DC Arc Plasma Jet CVD法制备的 $\Phi 60\text{ mm}$ 光学级金刚石自支撑膜抛光窗口照片(图4(a))及其光学透过性能(见图4(b)(c))^[5]。图4所示的两块金刚石膜窗口, 左面一块完全无色透明, 除位于 $4\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 的微小吸收峰(金刚石的本征吸收峰, 系由双声子振动所引起)外, 从真空紫外($\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$)至远红外($25\text{ }\mu\text{m}$)没有任何其它吸收峰, 在 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 的大气远红外窗口内的透过率 $\sim 70\%$, 与金刚石的理论透过率(71%)相当。采用激光热偏转法测量的热导率高达 $\sim 20\text{ W/cm}\cdot\text{K}$, 也与天然IIa型宝石级金刚石单晶接近($20\text{ W/cm}\cdot\text{K}$)。图4(a)右侧一块金刚石自支撑膜略显黄绿色, 完全透明, 除金刚石本征吸收峰外, 还可观察到位于 $8\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的微小吸收峰(单声子吸收峰), 估计是有膜中存在的微量杂质(主要是氮)所引起。在 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 的透过率为 $65\sim 70\%$, 热导率 $\sim 18\text{ W/cm}\cdot\text{K}$ 。

文中研究表明, 采用DC Arc Plasma Jet CVD法之所以能够制备光学级金刚石自支撑膜是因为电弧

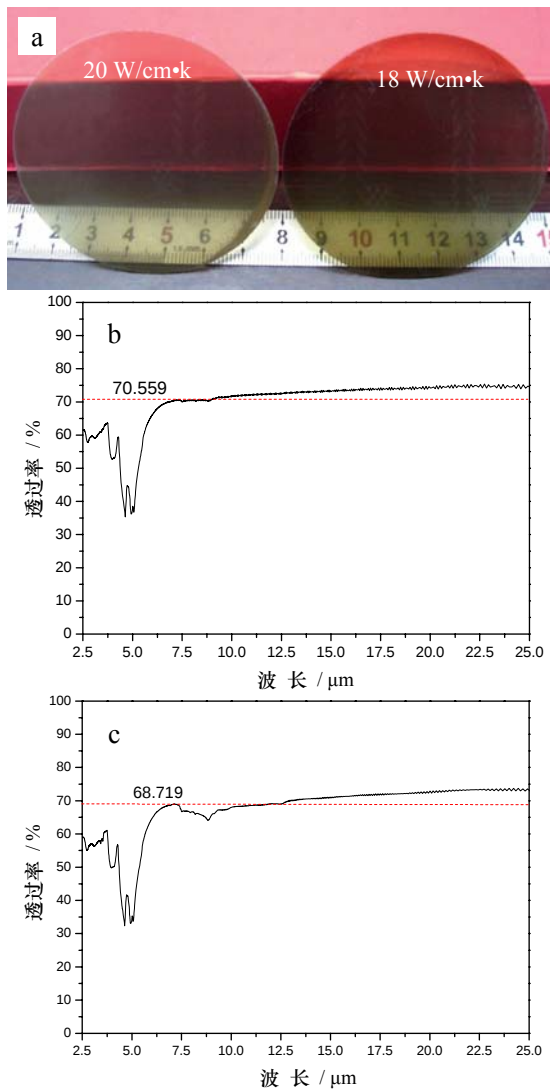


图4 光学级金刚石自支撑膜 $\Phi 60$ mm 窗口 (a) 及其光学性能 (b) (c)^[5]

Fig.4 $\Phi 60$ mm Optical grade freestanding diamond film windows (a) and their optical properties (b) (c)

等离子体的高温射流(4 000~6 000 K)可在衬底上方形成非常高的原子氢浓度,可以更彻底刻蚀沉积过程中产生的非金刚石碳。此外,工艺参数的影响也很显著,较低的甲烷浓度,较高的衬底温度,较高的沉积压力,较高的等离子体炬功率密度,以及CVD系统较低的真空泄漏率和较高的气体纯度等都有利于金刚石膜光学质量的提高^[10, 11]。

需要指出的是,图4所示的 $\Phi 60$ mm窗口是目前国内所能制备的最大尺寸金刚石窗口。大面积光学级金刚石自支撑膜的制备和加工是一个世界性难题。尽管已经具备 $\Phi 120$ mm光学级金刚石自支撑膜的技术能力,但要在短期内彻底解决大面积光学级金刚石膜无裂纹制备难题,制备出完全满足潜在军

事工程应用(厚度应大于1.5 mm)光学级金刚石自支撑膜不是一件容易的事情。

3.2 光学级金刚石自支撑膜的力学性能^[12-14]

国内外的研究表明,尽管光学级金刚石自支撑膜的各项物理化学性能均可与最高质量的天然II a型金刚石单晶相媲美,但力学性能仍有相当大的差距。

图5所示为采用小试样三点弯曲方法测试的金刚石自支撑膜的断裂强度,样品几何尺寸为10 mm×2 mm×(0.2~1.2) mm,图中每一个数据点均为从同一块 $\Phi 60$ mm金刚石晶片上切割的3~5块试样测试数据的平均值。由此看出金刚石自支撑膜的断裂强度分散性很大,且与测试时试样的加载方式和金刚石自支撑膜的厚度有关:当形核面(与衬底接触面)处于张应力状态时(即从生长面加载)测得的断裂强度显著高于当生长表面处于张应力状态时(即从形核面加载)得到的数据。而随着金刚石自支撑膜厚度的增加,断裂强度降低。对于厚度为1.2 mm的金

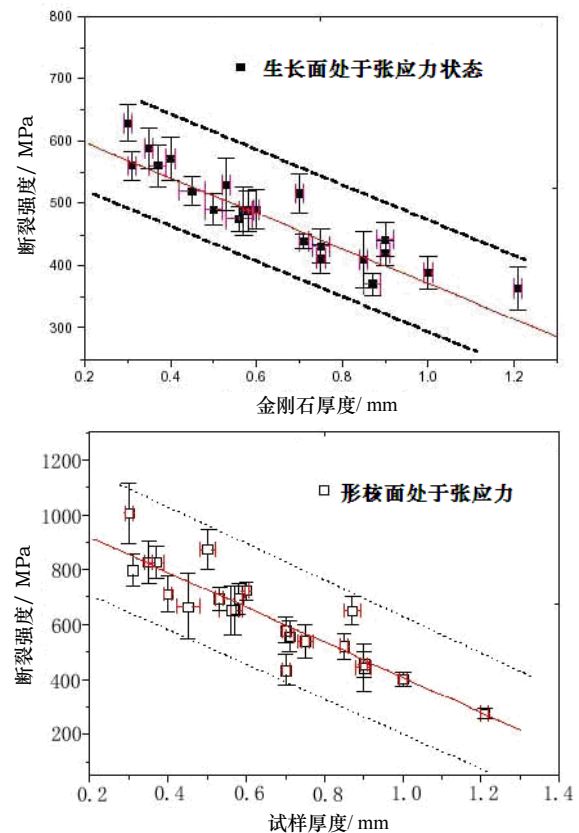


图5 用高功率DC Arc Plasma Jet CVD法制备的金刚石自支撑膜的断裂强度^[12]

Fig.5 Fracture strength of the freestanding diamond films by DC arc plasma jet CVD method

刚石自支撑膜样品, 断裂强度仅为200~400 MPa, 比天然Ⅱa型金刚石单晶差不多低一个数量级。CVD金刚石膜断裂强度较低、分散性较大的原因主要是金刚石膜中存在各种微观和介观(亚微观)缺陷, 且金刚石膜是典型的脆性(陶瓷)材料, 对缺陷非常敏感。值得指出的是, 尽管与天然单晶的强度有较大差距, 但200~400 MPa的水平已高于多数光学窗口材料, 足以满足超音速导弹红外窗口和头罩承受气动载荷的要求。目前国内外都在努力寻求提高CVD金刚石自支撑膜力学性能的技术途径, 显然还有很大的余地。目前文中制备的金刚石自支撑膜的强度水平与国外差距不大。

3.3 光学级金刚石膜的抗热震性能

热震 (Thermal Shock) 是超音速飞行器光学窗口的首要破坏机制。国外研究表明, 即使在中空 (4 km) 4马赫飞行条件下, 多数常见红外光学窗口材料都会因为气动加热引起的热震在不到1 s内炸裂 (见表1) [15]。

表1 几种常见红外光学窗口材料在中空(4 km)4马赫飞行时热震破坏时间[15]

Table 1 Time to failure for common IR window materials at mid-altitude (4 km) and 4 Machs

材 料	抗热震优值 / W(MPa) ^{2/3} cm ⁻¹	哈色尔曼 参数/Wcm ⁻¹	热 容/ J cm ⁻³ K ⁻¹	破 坏 时间/s
AlON	700	15.6	2.86	0.934
蓝宝石	2956	54.5	3.00	0.365
尖晶石	628	19.0	3.67	1.094
氧化钇	357	12.6	2.32	0.710
硫化锌	553	25.7	1.91	0.415

光学窗口材料的抗热震性能与材料的热导率、热膨胀系数、强度和弹性模量有关。光学级金刚石膜由于具有最高的热导率 (20 W/cm·k), 极低的热膨胀系数($1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)和很高的断裂强度 (>300 MPa), 因此具有最佳的抗热震性能。实际上在实验室所能达到的热震条件下, 金刚石膜都不会破坏。北京科大曾用淬火激冷法对比测试了光学级金刚石膜和其它常见红外光学窗口材料的抗热震性能 (用不发生裂纹的最大温差表示), 在实验室所能达到的最大温差1300 $^\circ\text{C}$ 淬火 (见表 2) [5]。而其它几种红外光学材料, 在热震温差达到500 $^\circ\text{C}$ 时, 均已开裂。

表 2 光学级金刚石膜与其它常见红外光学材料抗热震性能[5]

Table 2 Thermal shock resistance of optical freestanding diamond films and other common IR materials

窗口材料	热震破坏温差 / $^\circ\text{C}$
CVD ZnS	220~250
热压MgF ₂	200~250
单晶Ge	350~380
热压MgAl ₂ O ₄	450~500
光学级金刚石膜	>1300

3.4 光学级金刚石膜的抗氧化性能

金刚石膜的高温氧化性能对于超音速导弹红外窗口和头罩应用来说非常重要, 是一个受到普遍关心的问题。最近的研究结果[19]表明, 用高功率DC Arc Plasma Jet CVD法制备的金刚石自支撑膜的起始氧化温度为700 $^\circ\text{C}$ 左右, 在850 $^\circ\text{C}$ 以上发生剧烈氧化, 金刚石膜的晶界和缺陷是优先氧化位置(薄弱环节)。但进一步的研究表明, 即使在更高的温度下, 金刚石膜仍然具有非常好的短期抗氧化性能。如图6所示, 抛光的金刚石自支撑膜在780 $^\circ\text{C}$ 氧化180 s (3 min)后, 在8~14 μm 波段的透过率下降不到3%, 在更长的波长范围透过率反而有所增加[16]。

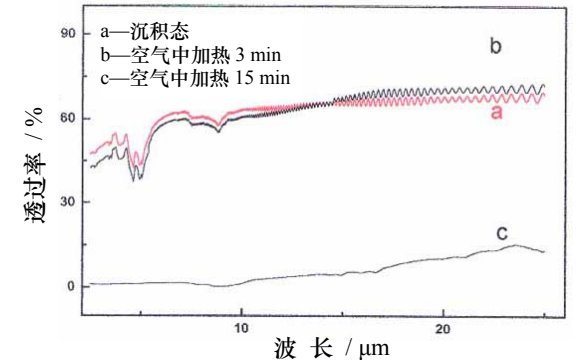


图 6 金刚石自支撑膜在 780 $^\circ\text{C}$ 氧化 180 s 后的光学透过性能[16]

Fig.6 Transmission spectrum of freestanding diamond film exposed at 780 $^\circ\text{C}$ for 180 s

研究表明金刚石自支撑膜在780 $^\circ\text{C}$ 短时间氧化对断裂强度没有显著影响。在最初10 min (600 s) 内, 断裂强度没有任何可觉察的变化, 在氧化10 min 以后才逐渐降低。相比之下, 高温氧化对金刚石膜热导率的影响比较显著, 由文献[16]得知样品在780 $^\circ\text{C}$ 氧化3 min后, 热导率从原来的15.3 W/cm·k 降至13.1 W/cm·k, 下降约14%。但是其热导率仍然是任何其它红外光学材料所望尘莫及, 仍然超过铜

热导率的3倍。

以上数据表明,光学级金刚石自支撑膜完全可能在800℃左右的氧化环境中短期安全使用。180 s对于目前和未来的大多数高速战术导弹窗口和头罩来说,已经绰绰有余。

最新的研究结果表明,采用磁控溅射 Y_2O_3 ,或 HfO_2 抗氧化增透涂层,可以使金刚石膜的短时(30 s)使用温度提高到900℃以上,与此同时在8~12 μm的透过率大于85%,最大增透超过15%^[17]。

关于金刚石膜高温氧化行为的研究结果与国外文献报导结果基本吻合,关于高温氧化对热学性能的影响等结果,以及高温抗氧化增透防护涂层的研究属首次报导。

需要指出的是,由于金刚石的极高热导率,金刚石窗口或头罩的表面温度永远低于气动加热温度,因此金刚石膜窗口或头罩有可能在稠密大气层超音速条件下使用。

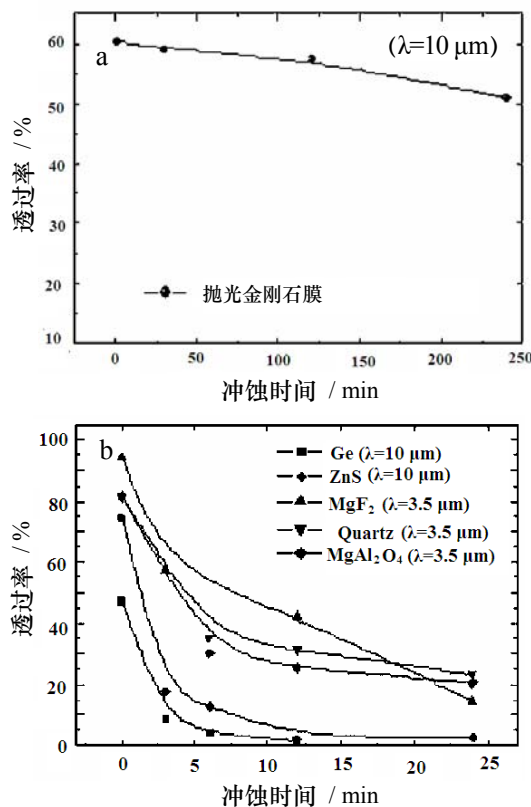
3.5 光学级金刚石膜的抗砂蚀性能

在中低空超音速飞行的飞行器红外光学窗口,除气动加热造成的热震外,还必须承受高速沙粒和雨滴(或浪花)冲击。已有的研究表明,即使在亚音速条件下,高速沙粒或雨滴造成的破坏也可能非常严重^[18,19]。研究表明,即使在77 m/s的沙粒速度下,大多数常见红外光学窗口材料在短短数秒至十几秒内几乎完全失透,ZnS在短短7秒内从75%降到15%(图7(b))^[5,20]。光学级金刚石膜由于具有最高的硬度和弹性模量、很高的断裂强度和断裂韧性(3~8 MPa·m^{1/2}),因此具有极佳的抗沙蚀和抗雨蚀性能。在134 m/s,85 μm的SiC颗粒冲击下,金刚石膜的砂蚀速率比其它红外光学窗口材料小3~5个量级(数千至数十万分之一)。光学级金刚石膜的砂蚀率为 1.6×10^{-3} mg/g,而ZnS的砂蚀率高达42 mg/g,光学级金刚石膜的砂蚀率仅为ZnS的38万分之一。光学级金刚石膜在此条件下冲蚀30 min后透过率没有显著变化,在长达4 h的冲蚀后,透过率下降不到10%(图7(a))^[5,20]。

对于在中低空环境工作的超音速导弹,沙蚀和雨蚀是不可回避的问题。目前还没有任何一种红外光学窗口材料比金刚石更能抵御沙蚀和雨蚀破坏。

3.6 光学级金刚石膜的微波介电损耗^[21,22]

金刚石具有非常优异的微波介电性能,其介电常数很小,介电损耗($\tan \delta$)非常低,是优良的微



(a) 金刚石膜 (b) 其它红外材料

图7 光学级金刚石膜和其它常见红外光学材料抗砂蚀性能比较^[5,20]。180目SiC颗粒。速度:金刚石膜:134 m/s;其它:77 m/s

Fig.7 Sand erosion resistance of optical diamond films and other infrared materials. Eroder: 180mesh SiC; speed: 134 m/s for diamond film, 77 m/s for other infrared materials (a) diamond film (b) other infrared materials

波窗口材料。CVD金刚石膜的介电常数和介电损耗与金刚石膜的质量(缺陷和杂质)强烈相关。高质量与低质量金刚石膜的微波介电损耗相差可达3~4个数量级以上,即使是微量杂质也会对金刚石膜的微波介电性能带来显著的影响。国外的光学级金刚石膜,介电常数与天然IIa型金刚石单晶相同($\epsilon=5.6$),介电损耗($\tan \delta$)低达 10^{-5} 量级。已经用于核聚变装置的高功率微波窗口(Gyrottron)。目前,北京科大的光学级金刚石膜,介电常数为 $\epsilon=5.6 \sim 5.7$; $\tan \delta \leq 1.6 \times 10^{-4}$ 。与国外水平仍有一定的差距,但已可满足诸如红外/雷达双模制导窗口和高功率微波器件(如行波管)的应用要求。

3.7 抗激光损伤性能^[23,24]

测量了3种不同光学质量的金刚石自支撑膜试样的Nd:YAG和CW CO₂激光损伤阈值,3种样品质

量由低至高的顺序为 $a < b < c$, 样品c的光学质量最高(完全透明, 热导率在17 W左右)。脉冲激光损伤采用1-on-1模式测量, 波长1.064 nm, 脉宽10 ns。在测量连续激光损伤时, 对金刚石膜样品采用了水冷(和真实窗口条件相同), 激光照射时间为60 s(一般认为, 如果试样在60 s的时间内还未破坏, 则在更长的照射时间内也不会破坏)。测试结果Nd: YAG脉冲损伤阈值为5.79, 6.32, 6.95 J/cm²; CO₂连续激光损伤阈值为 1.15×10^6 , 1.50×10^6 , 2.26×10^6 W/cm², 可以看出, 无论是脉冲Nd: YAG激光和CO₂连续激光, 所测得损伤阈值均随金刚石膜的质量的升高而升高, 且与国外文献报道的数据基本吻合。

4 光学级金刚石膜在高技术领域的应用前景

4.1 超音速导弹(飞行器)红外(或红外/雷达)光学窗口

由于金刚石的本征吸收峰正好位于4~6 μm, 因此不能用于中波红外。而在8~12 μm长波红外波段, 尽管红外光学材料不少(如ZnS, ZnSe, Ge, Si, GaAs, NaCl和金刚石等), 但只有ZnS和光学级金刚石膜有可能用作高速飞行器窗口。

ZnS虽然已在亚音速和低超音速条件下广泛应用, 但在超音速飞行服役条件下应用问题较大。热震破坏的研究结果都表明, ZnS窗口很可能在窗口开启的瞬间(中低空, 马赫数大于4)开裂。而且, 砂蚀和雨蚀破坏也是一个不能回避的严重问题(只需数秒即可能完全失透)。此外, ZnS在窗口设计工作温度下尽管透过率不会降低, 但长波截止限会向短波方向移动, 引起在8~12 μm波段透过范围的缩小, 影响热成像质量^[25]。

文中关于砂蚀的研究结果表明, 即使在亚音速条件下(77 m/s), 砂蚀也会给ZnS窗口带来致命性的破坏。

从文中的数据来看, 国内的光学级金刚石自支撑膜的性能不仅可以满足超音速导弹(飞行器)红外光学窗口的应用要求, 而且还能为国内其它相关应用提供极端条件下抗热震、抗砂蚀和雨蚀红外光学窗口材料。目前应用的最大难题是在光学级金刚石自支撑膜的大小和厚度, 以及大面积光学级金刚石膜的精密光学加工。国内目前的水平虽然已经有制备Φ120 mm光学级金刚石自支撑膜的能力, 但

要在短期内彻底解决大面积光学级金刚石膜无裂纹制备的难题, 特别是要制备出足够厚度(大于1.5 mm, 抛光后大于1 mm), 足以安全承受超音速气动压力的光学级金刚石自支撑膜并非易事。需要持续不断的努力才能实现应用目标。光学级金刚石自支撑膜的加工也是一个问题, 但相对来说比较容易解决, 通过进口国外先进加工设备, 或自行研制不难解决。

在高马赫数飞行条件下, 目前试验研究结果表明仅有光学级金刚石自支撑膜能够胜任气动加热引起的严重热震和砂蚀与雨蚀破坏。值得指出的是, 光学级金刚石膜的微波介电损耗也非常低, 因此是一种十分理想的红外/雷达双模制导窗口材料。

4.2 高功率工业CO₂激光窗口

尽管高功率固体激光器已经面世, 并已呈现非常良好的发展势头, 但高功率工业CO₂激光加工在目前, 以及今后相当一段时间内仍然是激光加工技术的主流。然而, 高功率CO₂激光器窗口问题并未得到很好解决。目前国外普遍使用ZnSe窗口, 国内则大量采用了GaAs窗口。这两种窗口材料最大的问题是具有“热透镜效应(thermal lens effect)”, 即在窗口温度升高时, 其折射系数随之升高, 造成输出光束质量的下降。且由于这两种材料硬度和强度都不高, 其表面的镀膜很容易划伤或污染, 容易引起窗口炸裂。国外的ZnSe窗口只能用于20 kW级以下CO₂激光器, 而国内的GaAs窗口则只能用于10 kW下的激光器。

光学级金刚石膜由于热导率非常高(是ZnSe热导率的100倍), 在水冷条件下几乎不发生任何温升, 因此几乎没有热透镜效应。文中的光学级金刚石膜CO₂激光损伤阈值高达226 kW/cm², 即使用作上百千瓦功率的激光窗口也没有任何问题。加上金刚石膜的硬度和强度, 光学级金刚石膜窗口实际上是一种“永不破坏”的窗口^[26]。文中描述的Φ60 mm光学级金刚石自支撑膜, 其尺寸与厚度已经足以满足高功率CO₂激光窗口应用要求。仅仅需要针对CO₂激光器类型对窗口透过率和反射率的具体要求研发相应的增透或增反膜。

4.3 高功率微波窗口

光学级CVD金刚石膜在微波波段的介电损耗(Tanδ)非常之低, 因此可以作为高功率微波窗口材

料。目前已经成功用作欧洲核聚变装置(托卡马克)的高功率微波窗口(Gyrotron),在70~170 GHz工作,输出功率超过1 MW。这种应用要求 $\phi 100$ mm,厚1.6~2.3 mm的光学级金刚石膜,微波介电损耗 $\tan\delta$ 应优于 1×10^{-4} ,否则将会引起窗口的过热。目前的技术水平已能制备 $\tan\delta$ 小于 1×10^{-5} 的光学级金刚石膜,在1.2 MW的微波功率下窗口温升不超过15 °C,因此光学级CVD金刚石膜成了目前不用毒性深冷系统就能在超过500 kW功率水平下工作的唯一材料^[26]。

目前的ITER(国际核聚变发电实验堆)计划,和我国的核聚变发电计划都考虑使用光学级金刚石自支撑膜作为高功率微波(Gyrotron)窗口。

4.4 极端恶劣环境中应用的耐极端摩擦磨损光学窗口

光学级金刚石膜由于具有最高硬度,最高热导率,极低热膨胀系数,很高机械强度和极佳化学稳定性等优异性能组合,因此可用作在极端摩擦磨损,高温,辐射,和强腐蚀环境中工作的光学窗口。除军事应用外,在冶金,化工,矿山,石化,核工业等民用领域都可能有很好的应用前景。

4.5 高功率行波管关键散热元件

国内外行波管普遍采用BeO作为行波管慢波元件的支撑杆(或支撑块),同时起着绝缘和导热的双重作用。但BeO的热导率有限(1.9 W/cm·K),无法满足高功率和高频率(毫米波)行波管的要求,且又有剧毒,因此寻求更高热导率,无毒的新型材料就成为当务之急。光学级金刚石膜的热导率非常高,同时又具有非常低的微波介电损耗,因此可用在高功率电子器件的散热(热管理, Thermal Management)关键材料。光学级金刚石膜在高功率行波管中的应用是比较成功的案例之一。

美国早在上世纪70年代就安排了“Diamond Supported Helix for Millimeter Wave”的研究工作。对3种常用的氧化铍、氮化硼和金刚石夹持杆的导热性能做了量化研究;如它们的热导率,以及陶瓷——金属的界面热阻随温度、压力和表面光洁度的函数关系。研究的结论是:应用金刚石支撑的螺旋线结构能够达到165 W/in的功率容量;40~50 GHz频段的螺旋线行波管能达到200 W的连续波输出功率。80年代末期,美国修斯公司研制的953H空间行

波管就采用了金刚石夹持的慢波系统,频率18~20 GHz,输出功率100 W,饱和增益42 dB,电子效率16.9%,总效率54.6%^[27]。

目前,国内也已开始对光学级金刚石膜在行波管中应用进行研究,将对我国新一代高功率,高频率行波管的研制起到推动作用。

4.6 其它

文中所描述的高功率DC Arc Plasma Jet CVD金刚石膜沉积系统和大面积光学级金刚石膜制备技术是一种通用技术。即可用于光学级金刚石膜的制备,又可以用于热沉级和工具级金刚石膜的工业化生产。目前工具级金刚石自支撑膜已经实现产业化。仅仅河北普莱斯曼金刚石有限公司一个企业,就已达到年产300万立方毫米高强度工具级金刚石自支撑膜产品的生产能力,成为目前世界上主要的工具级金刚石自支撑膜产品供应商之一。几乎全部产品出口。而更多的高端技术和产品正在研发之中。

5 结 论

采用高功率DC Arc Plasma Jet CVD在优化的工艺条件下制备了大面积光学级金刚石自支撑膜。目前已经达到的水平为:最大面积: $\phi 60$ mm(具备 $\phi 120$ mm能力);最大厚度:大于1 mm;8~12 μ m透过率:~70%;断裂强度: ≥ 300 MPa;热导率: ≥ 17 W/cm·K;抗氧化性能:起始氧化温度700 °C,在800 °C暴露3 min(180 s)后8~12 μ m透过率下降小于3%,施加抗氧化增透涂层900 °C,30 s暴露后8~12 μ m透过率大于85%;抗热震:在最大温差(1300 °C)条件下淬火无损伤;抗砂蚀:-85 μ m(180目)SiC,134 m/s,砂蚀速率为 1.6×10^{-3} mg/g,比ZnS的砂蚀率小5个数量级;微波介电性能: $\epsilon=5.6 \sim 5.7$; $\tan\delta \leq 1.6 \times 10^{-4}$ (35 GHz),激光损伤阈值:YAG激光:6.79 J/cm², CO₂连续激光:2.26 $\times 10^6$ W/cm²。已可满足国内超音速飞行器红外光学窗口应用要求,并可为我国其它相关应用提供极端抗热震,抗砂蚀和雨蚀和高温热流环境应用的窗口材料。但目前的光学级金刚石自支撑膜尺寸和厚度,以及光学精密加工还与实际应用有一定的距离。大面积光学级金刚石自支撑膜的制备和加工是世界性难题,还需要继续努力,持续不断的研究才能最终解决。除军事光学窗口外,光学级金刚石膜还可用于高功率CO₂激光窗口,高功率微波窗口,以及一切需要耐受极端

摩擦磨损, 冲蚀, 高温, 辐射和极度腐蚀性环境的光学窗口。光学级金刚石自支撑膜已经用于高功率行波管的关键散热元件。大面积光学级金刚石膜制备技术已经用于工具级金刚石自支撑膜的工业化生产, 并已开始形成市场能力。

参考文献:

- [1] Klein C A. Diamond windows and domes: flexural strength and thermal shock [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11: 218-227.
- [2] Harris D C. Frontiers in infrared window and dome materials [J]. *SPIE*, 1995, 2552: 325-335
- [3] Pickles C S J, Madgwick T D, Sussmann R S, et al. Optical applications of CVD diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9: 916-920.
- [4] 吕反修. 国家863计划“八五”期间项目最终研制工作报告 [R]. 课题编号: 863-715-02(Z)-A, 863新材料领域专家委员会, 1996.
- [5] 吕反修. 预研项目中期研究进展报告 [R]. 课题编号: 51318060206, 先进制造技术专家组, 2008.
- [6] Busch J V, Dismukes J D. Trends and market perspectives for CVD diamond [J]. *Diamond and Related materials*, 1994, 3: 295.
- [7] 李国华, 吕反修, 等. 一种新型等离子体炬 [P]. 中国专利: ZL 93 1 09966.8, 1998-02.
- [8] Lu F X, Zhong G F, et al. A new type of DC arc plasma torch for low cost large area diamond deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 1998, 7/6: 737-741.
- [9] 付一良, 吕反修, 王建军, 等. 稀土金属抛光金刚石膜技术 [J]. *高技术通讯*, 1996, 6 (1): 1-5.
- [10] 刘敬明, 将政, 张恒大, 等. 大面积CVD金刚石膜的热铁板抛光 [J]. *北京科技大学学报*, 2001, 23(1): 42-44.
- [11] Lu F X, Tang W Z, et al. Economical deposition of large area high quality diamond film by high power DC arc plasma jet operating in gas recycling mode [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(9-10): 1655-58.
- [12] Lu F X, Tang W Z, et al. Large area high quality diamond film deposition by high power DC arc plasma jet operating at gas recycling mode [J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10: 1551-1554.
- [13] Lu F X, Jiang Z, et al. Accurate measurement of strength and fracture toughness for miniature size thick diamond film samples by three point bending at constant loading rate [J]. *Diamond and Related Materials* 2001, 10: 770-774.
- [14] Lu F X, Jiang Z, et al. A novel method for preparation of pre-cracked single notch three point bending diamond film specimens for accurate measurement of fracture toughness [J]. *Proceedings of ADC/FACT'99*, Tsukuba, Japan, (Aug.30-Sept. 3) 1999, 482.
- [15] Lu F X, Li C M, Chen F, et al. In situ observation of stable crack growth in freestanding diamond film samples under low cycle fatigue loading [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17: 1977-1985.
- [16] Klein C A. Thermal shock resistance of infrared transmitting windows and domes [J]. *Optical Engineering with Optical Engineering Reports*, 1998, 137(10): 2826-2836.
- [17] Lu F X, Liu J M, Chen G C, et al. Oxidation behavior of high quality freestanding diamond films by high power arcjet operating at gas recycling mode [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(3): 533-538.
- [18] Lu F X, Guo H B, Guo S B, et al. Magnetron sputtered oxidation resistant and antireflection protective coatings for freestanding diamond film IR windows [J]. *Diamond & Related Materials*, 2009, 18: 244-248.
- [19] Davies A R, Field J E. The solid particle erosion of free-standing CVD diamond [J]. *Wear* 252, 2002: 96-102.
- [20] Walley S M, Field J E. *Wear*, 2005, 258: 552-566.
- [21] Lu F X, He Q, Guo S B, et al. Sand erosion of freestanding diamond films prepared by DC arcjet [J]. *Diamond & Related Materials*, 2010, (in Press).
- [22] Zhang H D, Yang J X, Chen G C, et al. Influence of the growth parameters on the dielectric loss at microwave frequency of freestanding diamond thick films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 166(1): 101-103.
- [23] Lu F X, Zhang H D, Tong Y M, et al. Dielectric property of thick freestanding diamond films by high power arcjet operating at gas recycling mode [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(9): 1714-1718.
- [24] 杨胶溪. DC Arc Plasma Jet CVD金刚石膜显微组织与力学性能的关系研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2004.
- [25] Pickles C S J, Field J E. The dependence of the strength of zinc sulphide on temperature and environment [J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29(4): 1115-20.